第29卷 第7期
2015 年 7 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 7
July 2015

微米尺度钼丝的力学性能及其尺寸效应*

任桂华[1,2] 谭海丰[1] 冯晓哲[1] 张 滨[1]

1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室 沈阳 110819
2. 湖北理工学院机电工程学院 黄石 435003

摘 要 对直径分别为125 mm、140 mm和160 mm的钼丝(模型材料)进行拉伸实验和应力控制的拉-拉疲劳实验, 研究了微米尺度体心立方结构的钼丝的力学性能及其尺寸效应。在扫描电镜下观察钼丝的拉伸断口和疲劳断口, 分析了金属钼丝的拉伸和疲劳断裂行为。结果表明, 微米尺度体心立方拉拔态钼丝的拉伸断裂强度和应力控制下的疲劳强度都随着钼丝直径的减小而下降。微米尺度钼丝的疲劳性能尺寸效应, 来源于丝中径向方向的拉长晶粒数目不同。结果丝的直径越小钼丝对表面所萌生的疲劳裂纹或缺陷越敏感, 疲劳扩展寿命越短。

关键词 金属材料, 钼丝, 拉伸性能, 疲劳断裂, 尺寸效应

分类号 TG146 文章编号 1005-3093(2015)07-0511-06

Size Effect on Mechanical Property for Cold-Draw Micron-sized Molybdenum-Wires

REN Guihua[1,2] TAN Haifeng[1] FENG Xiaozhe[1] ZHANG Bin[1**]

1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials(Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China

2. School of Mechanical and Electronic Engineering, Hubei Institute of Technology, Huangshi 435003, China

*Supported by the National Natural Science Foundation of China Nos. 51171045 & 51371047 and the Foundamental Research Funds for the Central Universities No. N130810003.

Manuscript received February 26, 2015; in revised form April 1, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)83691585, E-mail: zhangb@atm.neu.edu.cn

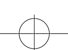
ABSTRACT Cold-draw molybdenum wires with diameters of 125, 140 and 160 mm were selected as a model material. Tensile tests and tension-tension fatigue tests under stress control were conducted to investigate mechanical performance of the micron-sized Mo wires. While the fractured surfaces of the wires were examined by scanning electron microscopy. The experimental results show that both of tensile and fatigue strengths under stress control decrease with the decreasing wire diameter. The size effect on fatigue performance of the Mo wire can be attributed to the difference of the quantity of grains along the radial direction, which leads to that the smaller the wire diameter the more sensitive to the fatigue crack or defect on the Mo wire surface, and thereby, the shorter the fatigue life.

KEY WORDS metallic materials, molybdenum wires, tension properties, fatigue fracture, size effect

钼是一种难熔金属(熔点2610℃), 从室温到熔点一直保持着体心立方晶体结构。钼和钼合金的高热稳定性、抗蠕变性及高热导性能使其可用于制造导弹、发动机以及核反应堆。钼也具有很高的弹性模量, 其线膨胀系数约为一般钢材的三分之一到二分之一。钼在常温下不与酸碱溶液反应, 具有优异的耐腐蚀性能。同时, 钼的密度较低, 具有较高的比强度(强度/密度); 钼丝在熔融玻璃中相当稳定, 具有与玻璃几乎相同的热膨胀系数, 可用作块体金属玻璃的增强纤维材料[1]。作为增强纤维材料, 人们对钼丝在动态和静态载荷下的力学行为非常关注, 但是关于纯钼丝的力学性能指标的报道较少。因此, 开展增强纤维的微米尺度的钼丝力学性能的研究具有重要的理论意义和应用价值。

目前, 人们已经对具有面心立方结构的微米尺度金属的拉伸与疲劳性能开展了大量的研究[2-10]。当材料的几何尺度(金属丝的直径或箔的厚度)为几

* 国家自然科学基金51171045、51371047和中央高校基本科研业务专项资金N130810003资助。
2015年2月26日收到初稿; 2015年4月1日收到修改稿。
本文联系人: 张 滨, 教授



十至几百微米时, 其拉伸强度随着几何尺度的减小而减小; 材料疲劳性能的尺寸效应与加载的方式有关。Dai 等[9]研究了轧制态和退火态微米尺度铜箔的拉伸与疲劳性能的尺寸效应, 发现铜箔的拉伸强度随着铜箔厚度的减小而减小, 动态弯曲加载方式的恒总应变控制获得的疲劳强度也随箔厚度的减小而减小。最近, Xu 等[11]研究了微米尺度面心立方铜单晶的疲劳行为, 发现微米尺度铜单晶体的疲劳性能也有尺寸效应。尽管对微米尺度面心立方金属的力学性能及其尺寸效应进行了较为充分的研究, 但是有关微米尺度体心立方金属力学性能, 特别是疲劳性能的研究非常少, 而且相关的力学行为尺寸效应的机制尚不清楚。本文选取拉拔态微米尺度体心立方结构的钼丝作为研究对象, 研究不同直径钼丝的拉伸与疲劳性能, 探讨钼丝力学性能的尺寸效应。

1 实验方法

实验用拉拔态纯钼丝的直径分别为 125, 140, 160 mm, 其化学成分(质量分数, %)为 C 0.025, N 0.005, Ti 0.16, Ni 0.02, Cr 0.014, Mo 的含量为 99.77%。

实验前用乙醚、无水乙醇将钼丝样品进行超声清洗, 烘干后备用。用剪刀截切拉伸和疲劳样品的总长度为30 mm, 样品的标距长度为10 mm。

在型号为MTS 858的微力试验机上进行力学性能实验。静拉伸试验的拉伸应变速率为 1×10^{-3} s^{-1}; 疲劳实验采用拉-拉疲劳加载的方式, 加载频率为 20 Hz, 加载波形为正弦波, 应力比为0.1。用电子背散射衍射技术(EBSD)表征钼丝的晶粒尺寸、晶粒取向和晶界特征。用扫描电镜进行观察与表征钼丝的拉伸和疲劳断口。为了对钼丝进行 EBSD 表征, 将钼丝电解抛光, 使其具有良好的光滑表面。电解抛光液由体积比为1∶3 的硫酸和无水乙醇组成。抛光在电压为6 V、−30℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 钼丝的金相组织观察

图 1 给出了直径为 160 mm 的拉拔态钼丝微观结构的EBSD表征。图 1a 为沿拉拔方向(RD)和丝的侧向(TD)及法向(ND)方向的晶粒分布图, 对应于样品三个方向的反极图由图 1b 给出。同时, 统计了晶粒取向差在5°以上的晶粒取向。由图 1a 可以看出, 晶粒沿着拉拔方向明显拉长, 呈现出纤维状晶粒结构。由图 1a 中的 RD 方向晶粒分布图可见, 晶粒在拉长方向上的颜色相近, 说明晶粒取向趋于一致, 表明在拉长方向的晶粒具有明显的织构取向; 从对应于图 1b 中的 RD 方向反极图可知, 沿着丝的拉拔方向的晶粒呈现明显的<110>织构。分析图 1a 中的 ND 和 TD 方向晶粒分布图, 可以看出, 晶粒取向相对杂散; 从对应于图 1b 中的 ND 和 TD 方向反极图可见, 晶粒在 ND 和 TD 方向的分布靠近<111>取向。对这些拉长晶粒的宽度的统计结果表明, 平均晶粒宽度为 289 nm, 为典型的亚微米晶, 如图 1c 所示。图 1d 给出了这些拉长晶间的晶界失配分布图。结果表明, 钼丝中拉长晶粒的大部分晶界失配角呈随机分布, 有些晶粒间的晶界失配角呈现高角特征。

2.2 微米尺度钼丝的拉伸性能

图 2a 给出了不同直径尺寸钼丝的拉伸工程应力-应变曲线, 图 2b 给出了钼丝拉伸断裂强度与丝直径间关系。可以看出, 尽管不同直径钼丝的拉伸断裂强度值随着直径的减小有所减小, 但是总体上材料拉伸强度的尺寸效应不是十分明显。钼丝拉伸强度的这一尺寸效应与 Dai 等[9, 10]在微米尺度面心立方铜箔中观察到的拉伸性能尺寸效应相似。此外, 所有直径的钼丝发生塑性屈服后很快就断裂, 说明材料的塑性较差。

图 3 给出了直径为 125 mm 钼丝的拉伸断口扫描电镜观察照片。其它直径钼丝的断口形貌特征与直径 125 mm 的相似。图 3a 和 b 分别给出了低倍和高倍观察结果。由图 3 可见, 钼丝在拉断后发生了微小的颈缩, 这与拉伸应力-应变曲线观察到的结果一致。在对经过拉拔加工的钼丝施加拉伸应力时, 纵向平行排列的纤维状拉长晶粒产生一定的塑性变形。但是, 这些晶粒已经经过拉拔变形, 因此进一步的塑性变形能力有限。这些拉长晶粒形变的不协调和应力的联合作用使钼丝样品中拉长晶粒发生断裂, 同时断口上出现了二次裂纹, 裂纹面上上呈现出纤维束状的形貌。这可能是二次裂纹沿着拉长晶粒的晶界开裂所致, 如图 3b 中箭头所指。

本文实验用钼丝的纯度较高(Mo 含量为 99.77%), 杂质对钼丝脆性影响不大。钼具有体心立方晶体结构, 晶格类型对塑性的影响主要取决于晶体滑移系的数目。尽管体心立方金属的滑移系较少, 但其各向异性较好; 同时, 体心立方晶格比面心立方晶格具有疏松的结构, 特别是过渡族金属, d 电子层分布不对称使其出现电子空位, 原子结合具有方向性, 其位错运动阻力也比较大。因此, 与具有面心立方晶体结构的金属相比, 体心立方晶体结

构的金属脆性较大。另外, 钼丝中有C、N原子。这些小原子易于存在于体心立方晶格的间隙位置, 造成晶格的不对称畸变, 增大了钼丝的脆性。同时, 本文使用的钼为多晶材料, 比钼单晶材料塑性更差。多晶钼丝的晶界强度不足, 也是钼丝发生脆性断裂的原因。

2.3 钼丝的疲劳性能

对直径分别为125, 140, 160 mm的拉拔态钼丝

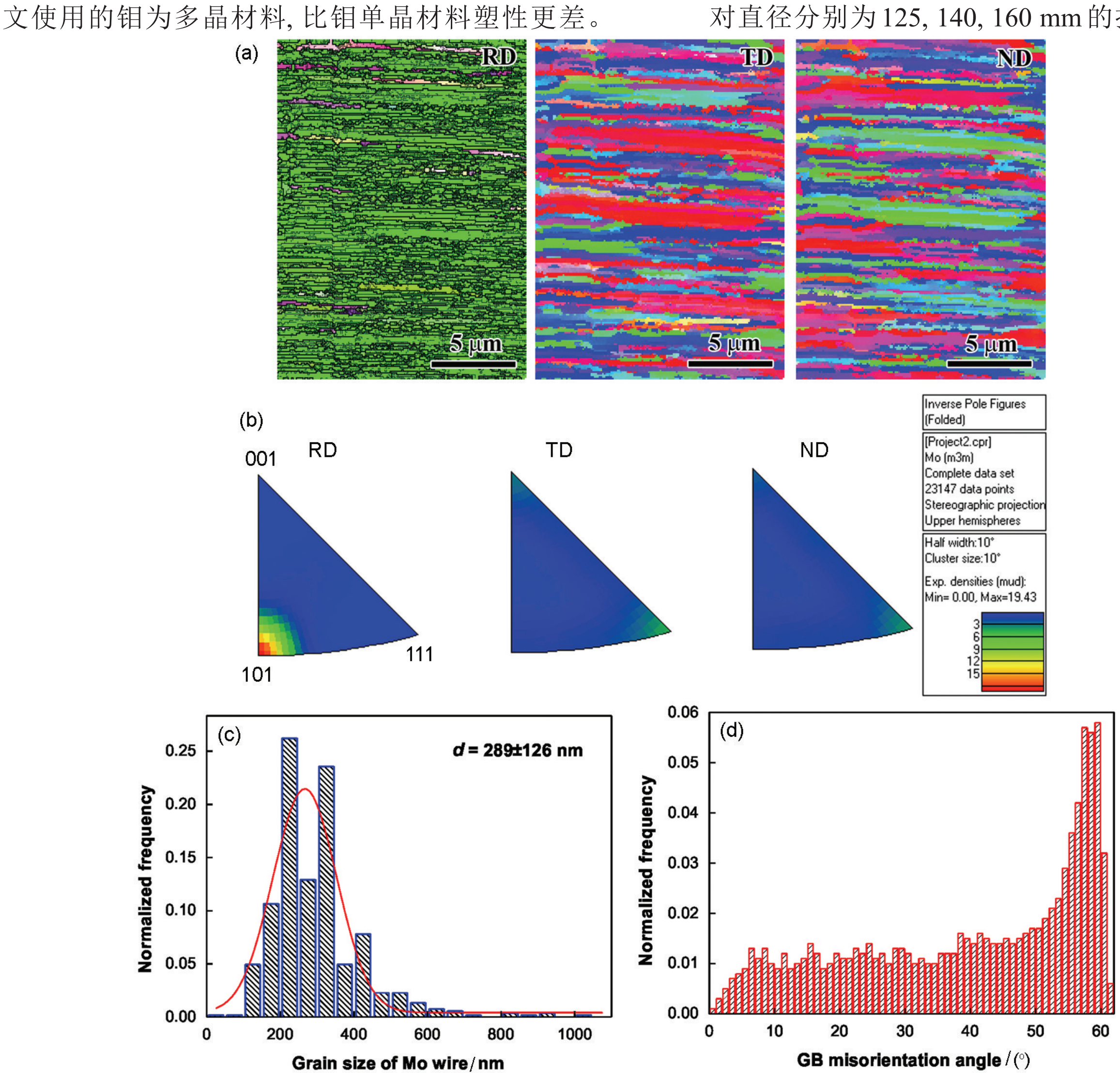


图1 直径为125 mm钼丝晶粒结构的EBSD表征

Fig.1 EBSD characterization of microstructure of Mo wire with diameter of 125 mm (a) grain orientation map, (b) IPF, (c) grain size distribution map and (d) GB misorientation angle along the drawing direction

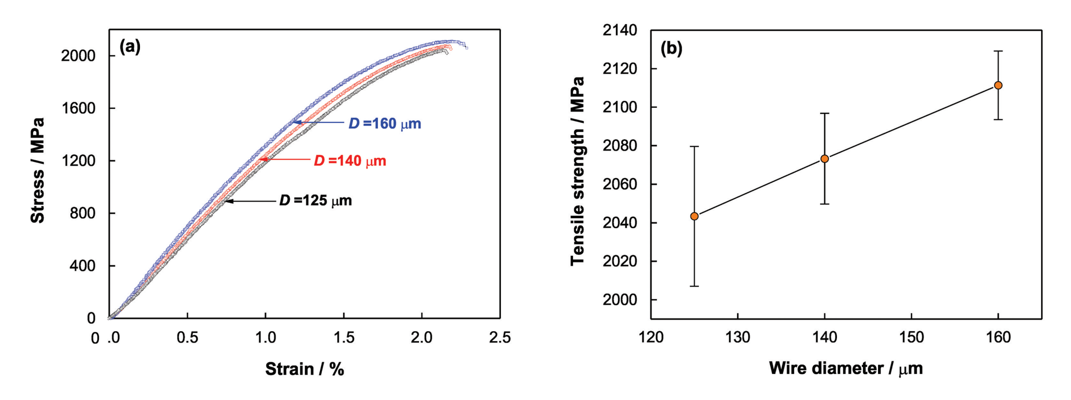
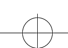


图2 不同直径钼丝的拉伸工程应力-应变曲线和钼丝的抗拉强度与直径的关系

Fig.2 Mechanical properties of Mo wires with different diameters (a) tensile engineering stress-strain curves, (b) variation of tensile strength of Mo wires with wire diameter



进行加载频率为20 Hz、应力比为0.1的拉-拉疲劳实验, 其应力幅-疲劳寿命(S-N)曲线如图4所示。由图4可以看出, 钼丝的疲劳性能表现出明显的尺寸效应。随着钼丝直径的减小, 材料的疲劳极限逐渐降低; 在疲劳寿命相同的条件下, 钼丝直径越小其疲劳强度越低。

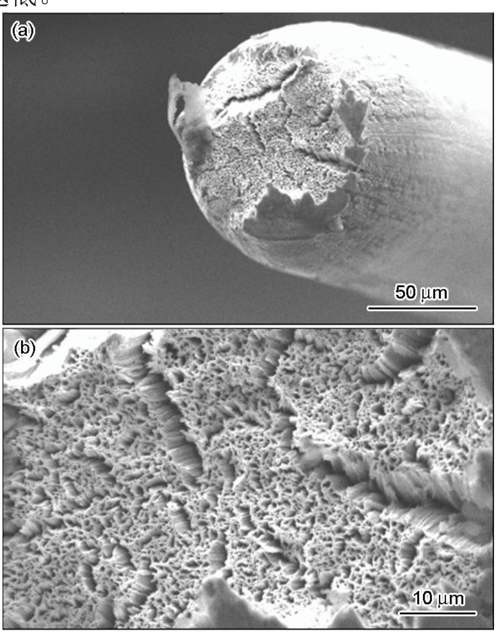


图3 直径为125 mm钼丝拉伸断口的低倍和高倍扫描电镜照片

Fig.3 Typical SEM images of tensile fracture surfaces of Mo wires with a diameter of 125 mm observed at low (a) and high magnifications (b)

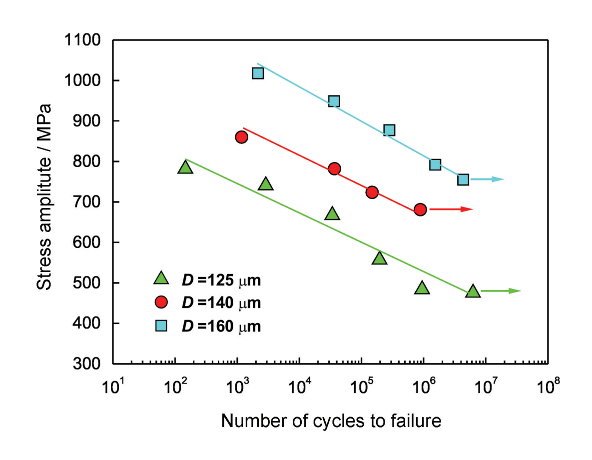


图4 不同直径钼丝的应力幅-寿命曲线

Fig.4 Relation between applied stress amplitude and fatigue life of the Mo wires

图5给出了直径125 mm钼丝的疲劳断口形貌扫描电镜观察照片, 图5a、b和c为分别为经过2.88×10^3周、3.39×10^4周和9.44×10^5周疲劳加载断裂断口的低倍观察, b, d和f为对应的高倍观察。从图5a、c和e的SEM低倍观察可见, 宏观上疲劳断口与拉伸断裂的断口(图3)形貌十分相似。疲劳微裂纹在样品的表面形成(如图5b中左侧箭头所示), 这些微裂纹随疲劳载荷的不断长大, 向钼丝的心部扩展, 最后导致材料很快断裂。此外, 在疲劳断口上出现了明显的二次裂纹, 引起钼丝沿轴向的方向开裂。图5 b, d和f的高倍断口观察表明, 在疲劳断口上没有观察到疲劳条纹的出现, 断口上有局部台阶(如图5d中箭头所指), 说明裂纹在扩展过程中局部开裂沿拉长晶粒的晶界开裂。因此可以认为, 疲劳裂纹从丝表面萌生后不断沿径向向内扩展, 在局部受到竖直晶界的阻力后转向沿丝轴向顺着拉长晶粒晶界局部扩展。

对于块体的面心立方金属(纯铜等)和体心立方(如纯铁等)金属, 其疲劳损伤起源于材料表面发生循环应变局部化的地方, 即在材料表面形成伴随有挤出/侵入的驻留滑移带(PSB)处[12]。在微观上, 在PSB处形成的刃型位错偶极子组成的位错墙结构, 在位错墙的通道内螺型位错的运动使PSB承担绝大部分的塑性应变。循环塑性应变不断累积, 最终在应变不匹配的PSB/基体界面处形成微裂纹[12]。对于几微米以下尺度的受基底约束的金属薄膜, 薄膜厚度接近或小于块体材料中的疲劳组织特征尺寸(约为1 mm)时, 材料表面的这种疲劳挤出/侵入应变局部化倾向随薄膜厚度的减小越来越小, 典型的位错结构逐渐消失[13], 从而使疲劳强度随着薄膜厚度的减小而增加[14]。Luo等[15]发现, 厚度20 nm的Au薄膜疲劳强度明显高于900 nm厚的亚微米尺度Au薄膜; 在纳米尺度Au薄膜中没有发现典型的疲劳挤出/侵入损伤, 可观察到与晶界相关的循环塑性行为, 例如明显的晶粒长大和孪生行为。Zhang等[16]研究沉积态和退火态的100 nm厚的Cu薄膜的疲劳行为时发现, 退火态Cu薄膜具有更好的疲劳强度。

对于无基底约束的几何尺度具有几十或几百微米的面心立方金属, Hofbeck等认为, 细Cu丝缺少疲劳挤出特征是由于滑移的位错受到表面像力的作用和相互湮灭的影响[2]。Dai等[9]采用动态弯曲的恒总应变控制方法研究了微米尺度面心立方铜箔的疲劳强度。结果表明, 疲劳强度随着铜箔厚度的减小逐渐减小的原因, 是铜箔厚度的减小导致其韧性降低。Xu等[11, 17]研究微米尺度铜单晶箔的疲劳性能时, 对微米厚悬臂梁式铜单晶体样品施加对称反向弯曲载荷与使用改进的反应-扩散模型对其位错结构进行计算模拟和实验观察。他们发现, 在相同的应变振幅下微米厚铜单晶悬臂梁样品的名义疲劳寿命随着梁厚度(从100 mm到1 mm)的减小而降低[11, 18]。

对于本文实验实验用的的拉拔态体心立方钼丝, 也发现其拉伸强度和疲劳强度随着丝直径的减小

而逐渐减小。这种尺寸效应, 可能与材料的晶粒结构有关。图1中的EBSD表征表明, 钼丝中的晶粒沿拉伸方向呈现明显的织构, 晶粒间晶界取向差随机分布。由于这些拉长的晶粒宽度仅有288 nm, 在疲劳加载下这些晶粒中的位错较难运动, 在晶粒中很难形成典型的位错胞(通常为500 nm[16])等结构。当疲劳裂纹从钼丝的表面萌生后, 疲劳裂纹扩展的难易程度影响钼丝的疲劳寿命。根据Dai等提出的疲劳寿命与微尺度材料中晶粒尺寸关系模型[9], 这里的直径160 mm钼丝疲劳强度高的原因, 是其在径向方向含有更多的拉长晶粒, 而疲劳裂纹扩展时除了沿径向扩展外, 在局部受阻时还会沿着拉长晶粒的晶界扩展, 即沿着丝轴向局部扩展。因此, 径向的晶粒数越多对疲劳裂纹扩展的影响程度越显著, 从而导致越细的丝对疲劳表面裂纹或缺陷越敏感。

3 结　论

1. 微米尺度体心立方拉拔态钼丝的拉伸断裂强度和应力控制下的疲劳强度, 均随着丝直径的减小而减小。其尺寸效应来源于丝中径向存在的拉长晶粒数目不同, 结果是丝直径越小对表面萌生的疲劳裂纹或缺陷越敏感, 疲劳扩展寿命越短。

2. 钼丝的疲劳裂纹萌生于样品表面, 在主裂纹扩展的同时形成沿着丝轴向开裂的二次裂纹。这与钼丝中拉长的亚微米尺度晶粒的形状有关。

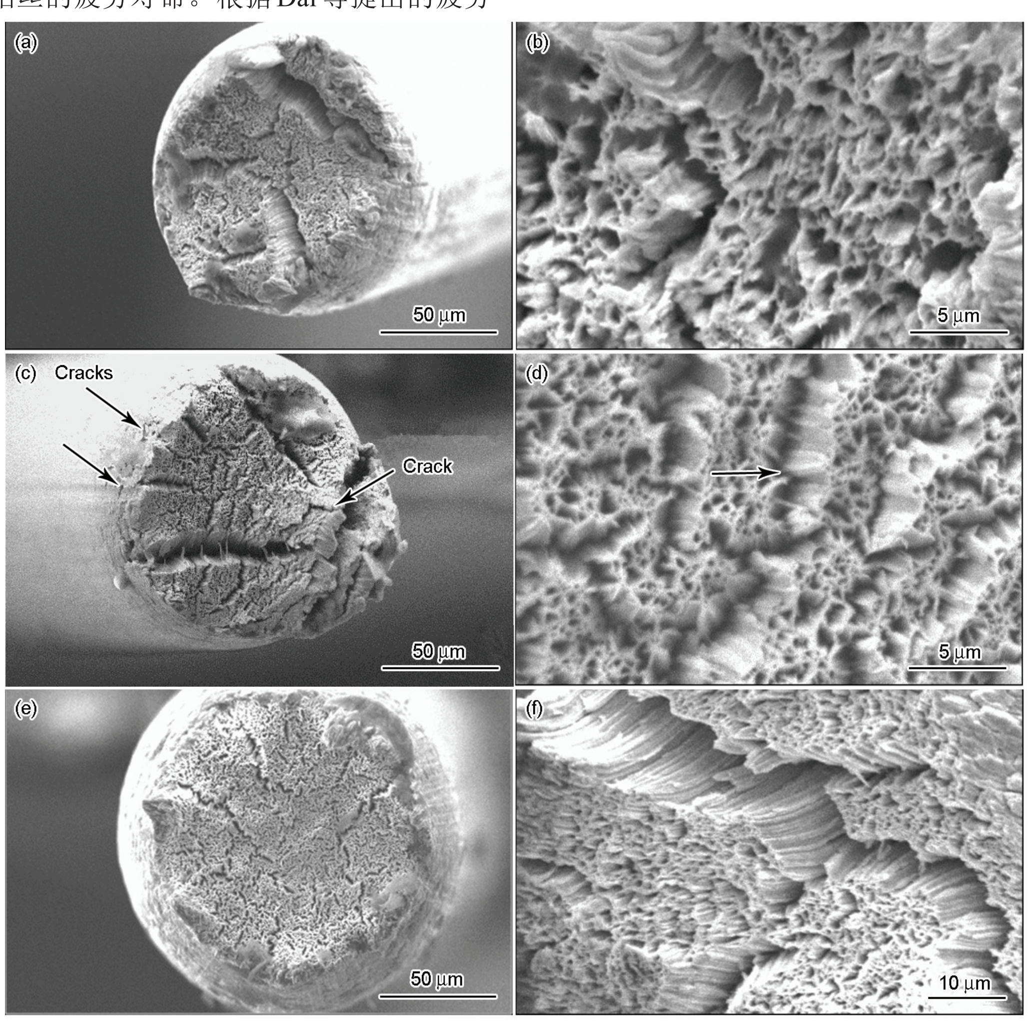


图5 直径为125mm的钼丝在2.88×10^3周、3.39×10^4周和9.44×10^5周条件下疲劳断裂断口的SEM低倍观察以及对应的高倍观察

Fig.5 SEM images of the fracture surfaces of the molybdenum wires with diameter of 125 mm after (a) 2.88×10^3, (c) 3.39×10^4 and (e) 9.44×10^5 cycles. (b), (d) and (f) are the corresponding observations at high magnification

参 考 文 献

1 S. Y. Lee, B. Clausen, E. Ustundag, H. Choi-Yim, C. C. Aydiner, M. A. M. Bourke, Compressive behavior of wire reinforced bulk metallic glass matrix composites, Mater. Sci. Eng. A, **399**(1- 2), 128 (2005)

2 R. Hofbeck, K. Hausmann, B. Ilschner, H.U. Kunzi, Fatigue of very

thin copper and gold wires, Scripta Meter., **20**(11), 1601(1986)

3 S. Hong, R. Weil, Low cycle fatigue of thin copper foils, Thin Solid Films, **283**(1-2), 175(1996)

4 M. Judelewicz, H. U. Kunzi, N. Merk, B. Ilschner, Microstructural development during fatigue of copper foils 20-100 μm thick, Mater. Sci. Eng. A, **186**, 135(1994)

5 R. R. Keller, J. M. Phelps, D. T. Read, Tensileand fracture behavior-of free-standing copper films, Mater. Sci. Eng. A, **214**(1-2), 42 (1996)

6 D. Kiener, C. Motz, W. Grosinger, D. Weygand, R. Pippan, Cyclic response of copper single crystal micro-beams, Scripta Mater., **63** (5), 500(2010)

7 H. D. Merchant, M. G. Minor, Y. L. Liu, Mechanical fatigue of thin copper foil, J. Electron. Mater., **28**(9), 998(1999)

8 B.Yang, C. Motz, W.Grosinger, G. Dehm, Cyclic loading behavior of micro-sized polycrystalline copper wires, Procedia Eng., **2**(1), 925(2010)

9 C. Y. Dai, G. P. Zhang, C. Yan, Size effects on tensile and fatigue behavior of polycrystalline metal foils at the micrometer scale, Philos. Mag., **91**(6), 932(2011)

10 C. Y. Dai, X. F. Zhu, G. P. Zhang, Tensile and fatigue properties of free-standing Cu foils, J. Mater. Sci. Technol., **25**(6), 721(2009)

11 J. Xu, G. P. Zhang, Effects of grain size and initial immobile dislocation density on fatigue behavior of polycrystalline metals, Mater. Sci. Eng. A, **590**, 194(2014)

12 S. Suresh, Fatigue of materials. In: Suresh S, editor. Cambridge University. The Edinburgh building, Cambrigde CB2, 2RU, UK2003.

13 G. P. Zhang, C. A. Volkert, R. Schwaiger, P. Wellner, E. Arzt, O. Kraft, Length-scale-controlled fatigue mechanisms in thin copper films, Acta Mater., **54**(11), 3127(2006)

14 O. Kraft, R. Schwaiger, P. Wellner, Fatigue in thin films: lifetime and damage formation, Mater. Sci. Eng. A, **919**, 319(2001)

15 X. M. Luo, X. F. Zhu, G. P. Zhang, Nanotwin-assisted grain growth in nanocrystalline gold films under cyclic loading, Nat. Commun., **5**, 3021(2014)

16 B. Zhang, T. Y. Xiao, X. M. Luo, X. F. Zhu, G. P. Zhang, Enhancing fatigue cracking resistance of nanocrystalline Cu films on a flexible substrate, Mater. Sci. Eng. A, **627**, 61(2015)

17 J. Xu, C. Y. Dai, B. Zhang, G. P. Zhang, Strain-gradient Dependent Fatigue Behavior of micron-thick copper single crystal foils, Comput. Mater. Sci., **85**, 223(2014)

18 H. Mughrabi, H. W. Höppel, Cyclic deformation and fatigue properties of very fine-grained metals and alloys, Int. J. Fatigue, **32**(9), 1413(2010)

